

(19) **FEDERAL REPUBLIC (12) FIRST PUBLICATION OF**
GERMANY PATENT APPLICATION
GERMAN PATENT
OFFICE (10) DE 197 00 967 A 1

(51) Int. Cl.⁶

C 08 L 9/00
C 08 L 7/00

C 08 K 5/09
C 08 K 5/103
C 08 K 5/15
B 32 B 15/06
B 60 C 1/100
// C08J 3/20, C08K
3:04,3:06,9:22,3:36,
5:44,5:47

(21) Reference File Number: 197 00 967.0
(22) Filing Date: 1.14.97
(23) Publication Date: 7.16.98

(71) Applicant:
Continental Aktiengesellschaft, 30165
Hannover, DE

(72) Inventor:
Stevens, Hendrik, Dr., Hannover, GE;
Schulze-Eggenrodde, Ulrike, 30167 Hannover, GE;
Teves, Reinhard, Dr., 30926 Seelze, GE

(58) Anticipations:
DE 1 95 49 027 A 1
US 52 76 258 A
US 47 34 323
US 33 61 691

The following data were taken from the documentary evidence submitted by the Applicant
Test application has been filed according to § 44 of the Patent Law

(54) Natural and/or synthetic rubber blend

(57) The invention covers a sulphur-crosslinkable rubber blend, especially intended for manufacturing vehicle tires containing non-halogenated diene elastomers, fillers and standard additives, if any. For making natural and/or synthetic rubber blends that after vulcanization produce high mechanical strength cured rubber, it is proposed that the rubber blend includes at least one substance that either is the epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester, and/or contains epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester and/or mixes thereof, whereby the epoxy-oxygen content of this substance ranges 2.8 to 9.5 mol.%.

Description

The present invention covers a sulphur-crosslinkable rubber blend, especially intended for manufacturing vehicle tires containing non-halogenated diene elastomers, fillers and standard additives, if any.

For the production of rubber items, natural and/or synthetic rubber blends are used, that besides one or several natural or synthetic rubber components also contain admixtures of different nature. Admixtures are added for several reasons, i.e. to make raw material processing easier, to improve given properties of the finished rubber items, and - last but not least - to cut manufacturing costs. Most popular additives include for instance fillers (carbon black, silicic acid), anti-ageing agents, curing admixtures and plasticizers. For instance, plasticizers are used to improve workability of the natural and/or synthetic rubber blend. Moreover, they also act as promoters of the filler distribution in the rubber mix. Besides this, the cured rubber mechanical properties - namely, elasticity and hardness - must be optimised. These different requirements are complied with to different extents of effectiveness by the various known plasticizers (mineral oils, extender oils). These tasks are performed by the other various additives that are admixed to the rubber mix, and in the combined action of all components it is not possible to influence at best each and every property of the rubber mix or of the cured rubber.

This invention is aimed at making a rubber blend resulting in a vulcanised product featuring high mechanical strength.

According to the invention this is achieved thanks to the fact that the rubber blend contains at least one substance that is either the epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester and/or epoxidised fatty acids and/or epoxidised fatty acid ester and/or mixes thereof, whereby the epoxy-oxygen rate of this substance ranges 2.8 to 9.5 gram-mol. %.

Epoxidised soya bean oil or epoxidised linseed oil are known as secondary anti-ageing agents for the stabilization of halogen-containing thermoplastic materials or halogenated diene rubbers. The anti-ageing action consists in the fact that for instance the epoxidised soya bean oil reacts with the hydrogen halide developing released under heat by the halogenated thermoplastic materials/ rubber. In case hydrochloric acid is developed, as a result of the epoxidised soya bean oil reaction the corresponding epichlorohydrin is produced. This reaction prevents the thermoplastic material/runner from further breaking down, that should instead take place via a radical mechanism triggered by a single decomposition of hydrogen halide.

It was all the more surprising to realize that epoxidised fatty acid esters and/or fatty acids and/or substances containing epoxidised fatty acids and/or epoxidised fatty acid esters and/or mixes thereof, positively affect the physical properties before or after an ageing process on non-halogenated diene elastomers.

The epoxidised fatty acid must be formed by an unsaturated fatty acid featuring a total of 10 to 22 carbon atoms. The epoxy content of this substance must range 2.9 to 9.5 mol. %. Fatty acids may be for example oleic acid, linoleic acid and linolenic acid.

The epoxidised fatty acid esters may be formed by an unsaturated fatty acid (featuring a total of 10 to 22 carbon atoms) and an alkyl group, or by a saturated fatty acid (total of 10 to 22 carbon atoms) and an unsaturated alkyl group. Basically, also mixes of epoxidised fatty acids and epoxidised fatty acid esters can be admixed to the rubber mix. The use of epoxidised fatty acid esters instead of epoxidised fatty acids involves the benefit that the former - because of their less acid action - enhance the rubber mix or the cured product properties. Preferably epoxidised fatty acid esters should be used, formed by glycerol and an unsaturated fatty acid. At best, a fatty acid ester should be used, obtained by reaction of 1 mol of glycerol and 3 mol of an unsaturated fatty acid (triglycerid). It can be 3 mol of the same unsaturated fatty acid. Nevertheless, it is also possible to make use of different fatty acids to form the triglycerid. The triglycerids must possess the following characteristics:

| Characteristics | Testing method | epoxidised Triglycerid |
|---|------------------|------------------------|
| Epoxy oxygen [mol. %] | according to Jay | 2.9 to 9.5 |
| Acid neutralization number [mg KOH/g] | DIN 53402 | max 1 |
| Iodine number [g I ₂ /100 g] | DIN 53241-1 | max 5 |
| Refraction at 20°C | DIN 51423 | 1.4500 to 1.4850 |
| Density at 20°C [g/cu cm] | | 0.9 to 1.08 |

The epoxidisation of the concerned fatty acid or fatty acid ester can be performed by the traditional procedure, i.e. by action of peroxy acids.

Preferably the substance consisting of epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester and/or containing epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester and/or mixes thereof should be obtained by vegetable components. Since in some oleiferous plants unsaturated fatty acids are to be found, the oil or the fatty acid ester can be directly epoxidised or the isolated unsaturated fatty acid or fatty acid ester can be epoxidised. The isolation of single unsaturated fatty acids or fatty acid esters can be omitted. So, for instance, it can be assumed to directly epoxidise soya bean oil and/or linseed oil, that are known to contain fatty acids as well. Since for instance soya bean oil achieved squeezing it out of crushed soya beans or by extraction with gasoline can be regarded as a regenerating raw material, the direct use of this oil for rubber mixes proves particularly environmental-friendly. The composition of soya bean oil is described, for instance, in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3rd edition, 1956, Vol. 7, § 480. However, the data about the composition vary from author to author. The content of epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester and/or of the substance that contains fatty acids and/or epoxidised fatty acid ester and/or mixes thereof must range 1 to 15 pphr (parts per hundred resin) (related to the total rubber fraction) in the rubber mixes. At any rate, a 2 to 5 pphr content of the substance in the rubber mix is enough. This content is large enough to produce rubber mixes providing excellent physical characteristics in the cured product.

Diene rubbers based on natural rubber, synthetic polyisoprene, polybutadiene, styrene-butadiene, acrylonitrile-butadiene or blended mixtures thereof can be used as natural and/or synthetic rubber components. The filling ratio of the mix should preferably range 40 to 80 pphr. For instance, carbon black and/or silicic acid can be used as fillers. When these fillers are both used together, the silicic acid ratio should preferably range 1 to 15 pphr, whereby silicic acid may feature the following specifications.

Silicic acid

| | |
|---|------------------|
| BET-surface (according to ISO 5794 Annex D): | 145 – 270 sq m/g |
| CTAB-Number (according to ASTM 3765): | 120 - 285 ml/g |
| Pore volume (according to DIN 66133): | 0.7 - 1.7 ml/g |

The used carbon black may feature the following properties:

Carbon black

| | |
|---|--------------------|
| Iodine absorption coefficient (ASTM D 1510): | 60 – 180 mg l/g |
| DBP coefficient (ASTM D 2414) : | 60 – 160 ml /100 g |
| CTAB-coefficient (ASTM D 3765) : | 40 – 155 ml/g |
| Particle size (ASTM D 3849- 89) : | 10 – 30 nm |

The rubber blend also contains standard additives. So, the natural and/or synthetic rubber blend containing silicic acid usually includes an activating agent aimed at improving the dispersion of the precipitate and dried silicic acid into the rubber matrix. These activating agents are for instance silanes, such as bis(3-triethoxysilylpropyl) tetrasulphide (trade name SI 69, produced by Degussa). Besides this the rubber blend may contain plasticizers, such as for instance aromatic naphtenic mineral oils or ester-based plasticizers. For the vulcanization of the rubber mix are used for instance primary- and secondary accelerators, such as for instance sulphenamide (CBS, TBBS) or guanidine (DPG) or benzothiazole (MBT). Besides this, standard anti-ageing agents as well as other additives can be used in the customary quantities for the vulcanization of the rubber mix.

In case rubber mixes contain at least 80 pphr natural rubber in the form of diene elastomer and carbon black plus silicic acid are used as fillers (filling degree, i.e. total filler content of the mix ranging 40 to 80 pphr), whereby silicic acid must feature a ratio versus the mix ranging 1 to 15 pphr, and besides this the rubber mix preferably contains 1 to 15 pphr epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester, and/or epoxidised fatty acids and/or epoxidised fatty acid ester and/or mixes thereof, whereby the epoxy-oxygen rate ranges 2.9 to 9.5 mol.%, this produces a viscosity that is considerably reduced versus the one featured by natural and/or synthetic rubber blends at the state of the art. The reduction of the mix viscosity proves beneficial since the flowability of the mix is improved and this results in enhanced workability of the rubber mix. These blends rich in natural rubber are advantageously used for coating with rubber metal reinforcing materials. These metal reinforcing materials might for instance find application in a vehicle tire for the belt. It was found out that with this rubber blend one can even give up with the usual plasticizers (mineral oils) and stearic acid. In detail, a substituting stearic acid by an epoxidised fatty acid ester, or a substance containing an epoxidised fatty acid ester, produced benefits as to the tendency of the metal reinforcing material to corrosion. Besides, vulcanised rubber mixes for coating metal reinforcing materials showed considerably higher ultimate tensile strength and elongation at break values. Even upon overvulcanisation of

the rubber mix these physical properties of the cured product proved to be better than usual. Comparative adhesion tests between the rubber mix according to the invention and the metal reinforcing material (steel cord) proved that the former mix features higher pull out forces in the fresh conditions as well as after ageing.

However, the rubber mix according to the invention, containing the epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester and/or mixes thereof, whereby the epoxy-oxygen content ranges 2.9 to 9.5 mol.%, is also suitable for production of other tire structural elements based on non-halogenated rubber. So it was found that even tread rubber mixes in vulcanised tires show better values in their physical properties. By substitution of the plasticizer (aromatic mineral oil) by epoxidised soya bean oil, enhanced ageing durability is achieved.

The following table explains in further detail an example of execution.

| | Steel cord rubber coating mix according to the invention | | | Tread rubber mix According to the invention | |
|--|---|------|------|---|-----|
| Component | Standard A | 1 | 2 | Standard B | 3 |
| SBR 1500 | - | - | - | 100 | 100 |
| NR | 100 | 100 | 100 | - | - |
| Carbon black N330 | 55 | 55 | 55 | - | - |
| Carbon black N234 | - | - | - | 55 | 55 |
| Silicic acid, precipitated and dried (VN3, Degussa Company) | 15 | 15 | 15 | - | - |
| Mineral oil | 2 | - | - | 11 | - |
| Epoxidised soya bean oil | - | 5 | - | - | 11 |
| Epoxidised linseed oil | - | - | 5 | - | - |
| Stearic acid | 1 | - | - | 1.5 | 1.5 |
| Zinc oxide | 8 | 8 | 8 | 3 | 3 |
| Resorcinol | 0.68 | 0.68 | 0.69 | - | - |
| Anti-ageing agent (PPD) | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 |
| Cobalt stearate | 0.75 | 0.75 | 0.75 | - | - |
| Sulphur | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 1.6 | 1.6 |
| Accelerator (CBS) | - | - | - | 1.8 | 1.9 |
| Accelerator (DCBS) | 0.75 | 0.75 | 0.75 | - | - |
| Hexamethoxymethylolamine | 2.2 | 2.2 | 2.2 | - | - |

| | Steel cord rubber coating mix according to the invention | | | Tread rubber mix According to the invention | |
|---|---|------|-------|---|------|
| Properties | Standard A | 1 | 2 | Standard B | 3 |
| Mooney ML ₁₊₄ (100°C) | 53 | 44 | 57 | 60 | 62 |
| Vulcanization time at 150°C [min] | | | | | |
| - optimal cured | -- | -- | -- | 20 | 15 |
| - t _{e5} | 45 | 40 | 40 | -- | -- |
| Ultimate strength [MPa] | 13.4 | 17.9 | 19.5 | 22.4 | 20.4 |
| Elongation at break [%] | 238 | 321 | 366 | 569 | 653 |
| Stress value 300% [Mpa] | 0 | 18.3 | 17.32 | 9.98 | 7.27 |
| Shore A hardness | 74.6 | 76.1 | 77.8 | 63.5 | 59.3 |
| Impact resilience, RT [%] | 44 | 41.1 | 41 | 32.2 | 30.2 |
| | | | | | |
| Ageing at 100°C [d] | 1 | - | - | 4 | 4 |
| Vulcanization time 2xt ₉₅ [min] (150°C) | 90 | 80 | 90 | | |
| Ultimate strength [MPa] | 12.7 | 14.6 | 16.4 | 18.3 | 20 |
| Elongation at break [%] | 227 | 268 | 194 | 322 | 440 |
| Stress value 300% [Mpa] | 11.91 | 11.6 | 11.51 | 11.29 | 8.58 |
| Shore A hardness | 76.3 | 76.3 | 77.8 | 73.1 | 70.2 |
| Impact resilience, RT [%] | 39.8 | 37.6 | 38.3 | 35 | 33.1 |

T-adhesion test
(unchanged)

Mix + steel cord

Vulcanization time
at 150°C [min]

45 40

Pull-out force RT
[N/20 mm]

919.8 957.9

Steel cord rubber mix

Standard A according to the invention

1

Steam ageing
At 105°C [d]

5 5

Vulcanization time
At 150°C [min]

45 40

Pull-out force RT
[N/20 mm]

895.9 956.5

Steel cord rubber mix

Standard A according to the invention

1

Bierer ageing
At 75°C [d]

4 4

Vulcanization time
At 150°C [min]

45 40

Pull-out force RT
[N/20 mm]

298.3 345.4

The comparison of the steel cord rubber coating mixes 1 and 2 according to the invention, containing epoxidised soya bean oil or epoxidised linseed oil, shows with respect to standard mix A enhanced ultimate strength and elongation at break when not aged. Upon overvulcanisation, i.e. a vulcanization time ranging 90 to 80 minutes, it was found out that in mixes 1 and 2 ultimate strength and elongation at break reached even higher values with respect to standard mix A. This means that mixes 1 and 2 both in the vulcanised rubber and in the aged vulcanised rubber form withstood higher mechanical stress. Also adhesion of mixes 1 and 2 to the steel cord were stronger than mix A. In both the unaged and aged condition, higher pull-out forces are required to destroy adhesion. An additional plus of mix 1 is that the Mooney viscosity could be considerably reduced. This makes the substitution of mineral oil and stearic acid by epoxidised soya bean oil particularly cost-effective. The rubber mixes 1 and 2 according to the invention can find application for rubber coating of metal reinforcing elements in tires (belts, casing, bead core). Nevertheless, also other rubber products containing metal reinforcing elements can essentially feature the rubber mixes according to the invention.

However, the rubber mixes according to the invention, featuring a substance that is an epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester and/or contains an epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester or mixes thereof, whereby epoxy-oxygen-content ranges 2.5 to 9.5 mol.%, can also – as outlined by example 3 – be used for tread rubber mixes. So for instance, substituting mineral oil by epoxidised soya bean oil, a rubber mix is achieved, that features higher elongation at break. It is especially remarkable that after ageing at 100°C over 4 days, ultimate strength and elongation at break are higher than in the standard mix B. It is thus clear that various rubber blends acquire enhanced mechanical properties by the use of the

epoxidised substance. The natural and/or synthetic rubber blends according to the invention can therefore find application for the most varied rubber products.

Patent Claims

1. Sulphur-crosslinkable natural and/or synthetic rubber blend, especially intended for manufacturing vehicle tires containing non-halogenated diene elastomers, fillers and standard additives - if any -, characterised in that the rubber blend includes at least one substance that either is the epoxidised fatty acid and/or epoxidised fatty acid ester, and/or contains epoxidised fatty acids and/or epoxidised fatty acid ester and/or mixes thereof, whereby the epoxy-oxygen content of this substance ranges 2.9 to 9.5 mol.%.
2. Natural and/or synthetic rubber blend according to claim 1, characterised in that the substance is epoxidised fatty acid ester formed by glycerol and an unsaturated fatty acid.
3. Natural and/or synthetic rubber blend according to claim 1, characterised in that the substance is epoxidised soya bean oil and/ or epoxidised linseed oil.
4. Natural and/or synthetic rubber blend according to at least one of the above mentioned claims, characterised in that the substance ratio in the rubber mix ranges 1 to 15 pphr.
5. Natural and/or synthetic rubber blend according to claim 4, characterised in that the substance ratio in the rubber mix ranges 2 to 5 pphr.
6. Natural and/or synthetic rubber blend according to at least one of the above mentioned claims, characterised in that the rubber mix features filling ratio ranging 40 to 80 pphr and contains carbon black and silicic acid as fillers, whereby silicic acid ratio ranges 1 to 15 pphr.
7. Natural and/or synthetic rubber blend according to claim 6, characterised in that it contains as diene elastomer at least 80 pphr natural rubber.
8. Natural and/or synthetic rubber blend according to at least one of the above mentioned claims, characterised in that it contains neither mineral oils nor stearic acid.
9. Use of the natural and/or synthetic rubber blend according to at least one of the above mentioned claims, for manufacturing the tread rubber of vehicle tires.
10. Use of the natural and/or synthetic rubber blend according to at least one of the claims from 1 to 8 for rubber coating of metal reinforcing elements.

Page intentionally left blank

Rubber mixture, especially for production of car tyre(s)

Patent Number: DE19700967

Publication date: 1998-07-16

Inventor(s): SCHULZE-EGGENRODDE ULRIKE (DE); TEVES REINHARD DR (DE); STEVENS HENDRIK DR (DE)

Applicant(s): CONTINENTAL AG (DE)

Requested
Patent: ☐ DE19700967Application
Number: DE19971000967 19970114Priority Number
(s): DE19971000967 19970114IPC
Classification: C08L9/00; C08L7/00; C08K5/09; C08K5/103; C08K5/15; B32B15/06; B60C1/00;
C08J3/20; C08K3/04; C08K3/06; C08K3/22; C08K3/36; C08K5/44; C08K5/47EC
Classification: B60C1/00, C08K5/09, C08K5/1515

Equivalents:

Abstract

A sulphur-crosslinkable rubber mixture (I), especially for the production of vehicle tyres, containing unhalogenated diene elastomers, fillers and conventional additives as required. This mixture contains at least one substance with an epoxide oxygen content of 2.9-9.5 mol%, comprising epoxidised fatty acids and/or epoxidised fatty acid esters and/or containing such epoxy compounds and/or mixtures thereof (II).

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 197 00 967 A 1**

⑲ Aktenzeichen: 197 00 967.0
⑳ Anmeldetag: 14. 1. 97
㉑ Offenlegungstag: 16. 7. 98

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 L 9/00
C 08 L 7/00
C 08 K 5/09
C 08 K 5/103
C 08 K 5/15
B 32 B 15/06
B 60 C 1/00
// C08J 3/20, C08K
3:04, 3:06, 3:22, 3:36,
5:44, 5:47

DE 197 00 967 A 1

CITED ON US 64 82 894

⑦① Anmelder:
Continental Aktiengesellschaft, 30165 Hannover,
DE

⑦② Erfinder:
Stevens, Hendrik, Dr., 30419 Hannover, DE;
Schulze-Eggenrodde, Ulrike, 30167 Hannover, DE;
Teves, Reinhard, Dr., 30926 Seelze, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:
DE 1 95 49 027 A1
US 52 76 258 A
US 47 34 323
US 33 61 691

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Kautschukmischung

⑤⑦ Die Erfindung bezieht sich auf eine schwefelvernetzba-
re Kautschukmischung, insbesondere zur Herstellung von
Fahrzeugreifen, die nicht halogenierte Dienelastomere,
Füllstoffe und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe ent-
hält.

Um Kautschukmischungen bereitzustellen, die im Vulkani-
satsat eine hohe mechanische Beständigkeit mit sich brin-
gen, wird vorgeschlagen, daß die Kautschukmischung zu-
mindest eine Substanz aufweist, die epoxidierte Fettsäure
und/oder epoxidierten Fettsäureester ist und/oder epoxi-
dierte Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester
und/oder Gemische hieraus enthält, wobei der Epoxid-
sauerstoffanteil dieser Substanz zwischen 2,9 und 9,5
Mol-% beträgt.

DE 197 00 967 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere zur Herstellung von Fahrzeugreifen, die nicht halogenierte Dienelastomere, Füllstoffe und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthält.

Für die Herstellung von Gummiartikeln werden Kautschukmischungen verwendet, die außer ein oder mehreren Kautschukkomponenten auch verschiedenartige Zusatzstoffe enthalten. Die Gründe für die Beimengung von Zusatzstoffen sind eine Erleichterung bei der Verarbeitung der Rohmischungen, die Verbesserung bestimmter Eigenschaften im fertigen Gummiartikel und nicht zuletzt die Senkung der Herstellungskosten. Übliche Zusatzstoffe sind z. B. Füllstoffe (Ruß, Kieselsäure), Alterungsschutzmittel, Vulkanisationshilfsmittel und Weichmacher. Die Verwendung von Weichmachern soll z. B. der Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung dienen. Des weiteren soll die Füllstoffverteilung in der Kautschukmischung positiv beeinflusst werden. Im Vulkanisat sollen sie die mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Elastizität und Härte optimieren. Diese unterschiedlichen Aufgaben werden von den verschiedenen bekannten Weichmachern (Mineralöle, Extenderöle) im mehr oder weniger starken Maße erfüllt. Verantwortlich dafür sind die weiteren verschiedenen Zusatzstoffe, die der Kautschukmischung beigemischt werden, so daß im Zusammenspiel aller Komponenten nicht jede Eigenschaft der Kautschukmischung bzw. des Vulkanisats optimal beeinflusst werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Kautschukmischung bereit zu stellen, die im Vulkanisat eine hohe mechanische Beständigkeit mit sich bringt.

Gelöst wird diese Aufgabe erfindungsgemäß dadurch, daß die Kautschukmischung zumindest eine Substanz aufweist, die epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester ist und/oder epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthält, wobei der Epoxydsauerstoffanteil dieser Substanz zwischen 2,9 und 9,5 mol% beträgt.

Epoxidiertes Sojabohnenöl oder epoxidiertes Leinsamenöl sind als sekundäre Alterungsschutzmittel zur Stabilisierung von halogenhaltigen Thermoplasten oder halogenierten Dienkautschuken bekannt. Die Alterungsschutzwirkung besteht darin, daß z. B. das epoxidierte Sojabohnenöl mit dem unter Wärme aus dem halogenierten Thermoplast/Kautschuk abgespaltenen Halogenwasserstoff reagiert. Im Falle vom abgespaltenen Chlorwasserstoff bildet sich durch Reaktion des epoxidierten Sojabohnenöls das entsprechende Epichlorhydrin. Durch diese Reaktion wird ein weiterer Abbau des Thermoplast/Kautschuks verhindert, der ansonsten durch einen radikalischen Mechanismus, der durch eine einmalige Abspaltung von Halogenwasserstoff eingeleitet wird, ablaufen würde.

Um so überraschender war es, festzustellen, daß epoxidierte Fettsäureester und/oder Fettsäuren und/oder Substanzen, die epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierte Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthalten, einen positiven Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften vor bzw. nach einem Alterungsprozeß von nicht halogenierten Dienelastomeren besitzen.

Die epoxidierte Fettsäure soll aus einer ungesättigten Fettsäure gebildet sein, die insgesamt 10-22 Kohlenstoffatome aufweist. Der Epoxidgehalt soll bei diesen Substanzen zwischen 2,9 bis 9,5 Mol-Prozent liegen. Als Beispiele für Fettsäuren seien an dieser Stelle Ölsäure, Linolsäure und Linolensäure genannt.

Die epoxidierten Fettsäureester können gebildet sein aus einer ungesättigten Fettsäure (Gesamtkohlenstoffatome 10-22) und einem Alkylrest bzw. aus einer gesättigten Fettsäure (Gesamtkohlenstoffatome 10-22) und einem ungesättigten Alkylrest. Prinzipiell können auch Gemische aus epoxidierten Fettsäuren und epoxidierten Fettsäureestern in die Kautschukmischung eingemischt werden. Die Verwendung von epoxidierten Fettsäureestern haben gegenüber den epoxidierten Fettsäuren den Vorteil, daß diese aufgrund ihrer weniger sauren Wirkung der Kautschukmischung bzw. dem Vulkanisat bessere Eigenschaften verleihen. Vorzugsweise sollen epoxidierte Fettsäureester verwendet werden, die aus Glycerol und einer ungesättigten Fettsäure gebildet sind. Vorteilhafterweise soll dabei ein Fettsäureester verwendet werden, der aus 1 Mol Glycerol und 3 Mol einer ungesättigten Fettsäure (Triglycerid) hergestellt ist. Dabei kann es sich um 3 Mol ein und derselben ungesättigten Fettsäure handeln. Es ist aber auch möglich, verschiedene Fettsäuren für die Bildung des Triglycerids einzusetzen. Diese Triglyceride sollen folgende Charakteristika aufweisen:

| Charakteristika | Prüfmethode | epoxidierte Triglycerid |
|-----------------------------------|-------------|-------------------------|
| Epoxidsauerstoff [mol %] | nach Jay | 2,9 - 9,5 |
| Säurezahl [mg KOH/g] | DIN 53402 | max. 1 |
| Jodzahl [g I ₂ /100g] | DIN 53241-1 | max. 5 |
| Refraktion, 20°C | DIN 51423 | 1,4500 - 1,4850 |
| Dichte, 20°C [g/cm ³] | | 0,9 - 1,08 |

Die Epoxidierung der angegebenen Fettsäuren bzw. Fettsäureestern kann auf herkömmliche Art und Weise, z. B. durch Einwirkung von Peroxysäuren, erzielt werden.

Vorteilhafterweise soll die Substanz die epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierte Fettsäureester ist und/oder epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthält, aus pflanzlichen Bestandteilen gewonnen werden. So befinden sich in einigen Ölpflanzen ungesättigte Fettsäuren, so daß das Öl bzw. der Fettsäureester direkt epoxidiert werden kann bzw. die isolierte ungesättigte Fettsäure bzw. Fettsäureester epoxidiert wird. Vorteilhafterweise kann auf die Isolierung einzelner ungesättigter Fettsäuren bzw. Fettsäureester verzichtet werden. So ist es z. B. denkbar, Sojabohnenöl und/oder Leinsamenöl, die bekannterweise auch gesättigte Fettsäuren enthalten, direkt zu epoxidieren. Da z. B. das Sojabohnenöl, das aus zerkleinerten Sojabohnen ausgepreßt bzw. mit Benzin herausgelöst wird, als ein nachwachsender Rohstoff betrachtet werden kann, ist die direkte Verwendung eines solchen Öls für Kautschukmi-

sungen besonders umweltschonend. Die Zusammensetzung des Sojabohnenöls ist z. B. in "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 3. Aufl., 1956, Bd. 7, S. 480 beschrieben. Die Angaben über die Zusammensetzung schwanken allerdings von Autor zu Autor.

Der Anteil an epoxidierten Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester und/oder der Substanz, die epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthält, soll in der Kautschukmischung 1–15 pphr (bezogen auf den Gesamtkautschukanteil) betragen. Ausreichend ist es aber, wenn der Anteil an der Substanz 2–5 pphr in der Kautschukmischung beträgt. Dieser Gehalt ist ausreichend, um Kautschukmischungen herzustellen, die im Vulkanisat hervorragende physikalische Eigenschaften bewirken.

Als Kautschukkomponente können Dienkautschuke auf der Basis von Naturkautschuk, synthetischem Polyisopren, Polybutadien, Styren-Butadien, Acrylnitril-Butadien oder Verschnitte hieraus verwendet werden. Der Füllgrad der Mischung soll vorzugsweise 40–80 pphr betragen. Als Füllstoffe können z. B. Ruß und/oder Kieselsäure verwendet werden. Beim Einsatz dieser beiden Füllstoffe soll vorteilhafterweise die Kieselsäure einen Anteil von 1–15 pphr aufweisen. Die Kieselsäure kann dabei folgende Merkmale aufweisen.

Kieselsäure

| | |
|------------------------------------|---------------------------|
| BET-Oberfläche (ISO 5794 Annex D): | 145–270 m ² /g |
| CTAB-Zahl (ASTM 3765): | 120–285 ml/g |
| Porenvolumen (DIN 66133): | 0,7–1,7 ml/g |

Der eingesetzte Ruß kann durch folgende Daten charakterisiert werden:

Ruß

| | |
|---|-----------------|
| Jodadsorptionszahl (ASTM D 1510): | 60–180 mg l/g |
| DBP-Zahl (ASTM D 2414): | 60–160 ml/100 g |
| CTAB-Zahl (ASTM D 3765): | 40–155 ml/g |
| Crushed DBP-Zahl (24 M4-Methode) (ASTM D 3493): | 45–140 ml/100 g |
| Partikelgröße (ASTM D 3849-89): | 10–30 nm |

Des weiteren enthält die Kautschukmischung übliche Zusatzstoffe. So weist die Kautschukmischung, die Kieselsäure enthält, üblicherweise ein Aktivierungsmittel um die Dispergierung der gefüllten Kieselsäure in der Kautschukmatrix zu verbessern, auf. Solche Aktivierungsmittel sind z. B. Silane, wie das Bis-(3-triethoxysilylpropyl)-tetrasulfid (Handelsname SI 69, Hersteller Degussa). Des weiteren kann die Kautschukmischung Weichmacher, wie z. B. aromatisches, naphthenisches Mineralöl oder Esterweichmacher enthalten. Für die Vulkanisation der Kautschukmischung werden z. B. Primär- und Sekundärbeschleuniger verwendet. Beispiele hierfür sind Sulfenamide (CBS, TBBS) oder Guanidine (DPG) bzw. Benzthiazolderivate (MBT). Des weiteren können übliche Alterungsschutzmittel sowie weitere Hilfsmittel in üblichen Mengen zur Vulkanisation der Kautschukmischung verwendet werden.

Wenn Kautschukmischungen mindestens 80 pphr Naturkautschuk als Dienelastomer enthalten und als Füllstoffe Ruß und Kieselsäure (Füllgrad, d. h. gesamter Füllstoffanteil der Mischung 40–80 pphr) verwendet werden, wobei die Kieselsäure einen Anteil von 1–15 pphr in der Mischung aufweisen soll und die Mischung außerdem vorzugsweise 1–15 pphr epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierte Fettsäureester und/oder epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierte Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthält, wobei der Epoxidsauerstoffanteil zwischen 2,9 und 9,5 Mol-Prozent beträgt, in der Kautschukmischung enthalten sind, wird dieser eine Viskosität verliehen, die deutlich geringer ist als die von Kautschukmischungen aus dem Stand der Technik. Die Verringerung der Mischungsviskosität bringt den Vorteil mit sich, daß die Fließfähigkeit der Mischung verbessert wird, was eine bessere Verarbeitbarkeit der Kautschukmischung zur Folge hat. Solche naturkautschukreichen Mischungen werden vorteilhafterweise zur Gummierung von metallischen Festigkeitsträgern verwendet. Solche metallischen Festigkeitsträger könnten z. B. in einem Fahrzeugluftreifen für einen Gürtel Verwendung finden. Es hat sich gezeigt, daß bei einer solchen Mischung sogar auf den herkömmlichen Weichmacher (Mineralöle) und Stearinsäure verzichtet werden kann. Insbesondere ein Austausch der Stearinsäure durch einen epoxidierten Fettsäureester bzw. eine Substanz, die einen epoxidierten Fettsäureester enthält, brachte Vorteile hinsichtlich der Korrosionsneigung der metallischen Festigkeitsträger mit sich. Des weiteren wiesen vulkanisierte Gummierungsmischungen für metallische Festigkeitsträger eine deutlich höhere Zerreißfestigkeit und Bruchdehnung auf. Auch nach einer Übervulkanisation der Kautschukmischung waren diese physikalischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Vulkanisate besser als die herkömmlichen. Haftungsuntersuchungen zwischen der erfindungsgemäßen Kautschukmischung und des metallischen Festigkeitsträgers (Stahlcord) ergaben, daß eine Erhöhung der Auszugskräfte im Frischzustand sowie nach Alterung zu verzeichnen ist.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung, die epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthält, wobei der Epoxidsauerstoffanteil zwischen 2,9 und 9,5 Mol-Prozent beträgt, ist aber auch zur Herstellung von anderen Reifenbauteilen auf der Basis von nicht halogeniertem Kautschuk geeignet. So konnte festgestellt werden, daß auch Laufstreifenmischungen im vulkanisierten Reifen bessere Werte in ihren physikalischen Eigenschaften aufweisen. Nach einem Austausch des Weichmachers (aromatisches Mineralöl) durch epoxidiertes Sojabohnenöl wurde eine verbesserte Alterungsbeständigkeit erzielt.

Anhand der folgenden Tabelle soll ein Ausführungsbeispiel näher erläutert werden.

| Bestandteil | Stahlcordgummierungsmischung erfindungsgemäß | | | Laufstreifenmischung erfindungsgemäß | |
|---|---|------|------|---|-----|
| | Standard A | 1 | 2 | Standard B | 3 |
| SBR 1500 | - | - | - | 100 | 100 |
| NR | 100 | 100 | 100 | - | - |
| Ruß N330 | 55 | 55 | 55 | - | - |
| Ruß N234 | - | - | - | 55 | 55 |
| Gefällte Kieselsäure (VN3 - Fa. Degussa) | 15 | 15 | 15 | - | - |
| Mineralöl | 2 | - | - | 11 | - |
| epoxidiertes Sojabohnenöl | - | 5 | - | - | 11 |
| epoxidiertes Leinsamenöl | - | - | 5 | - | - |
| Stearinsäure | 1 | - | - | 1,5 | 1,5 |
| Zinkoxid | 8 | 8 | 8 | 3 | 3 |
| Resorcin | 0,68 | 0,68 | 0,68 | - | - |
| Alterungsschutzmittel (PPD) | 2 | 2 | 2 | 5 | 5 |
| Kobaltstearat | 0,75 | 0,75 | 0,75 | - | - |
| Schwefel | 5,5 | 5,5 | 5,5 | 1,6 | 1,6 |
| Beschleuniger (CBS) | - | - | - | 1,8 | 1,8 |
| Beschleuniger (DCBS) | 0,75 | 0,75 | 0,75 | - | - |
| Hexamethoxymethylolmelamin | 2,2 | 2,2 | 2,2 | - | - |

| Eigenschaften | Stahlcordgummierungsmischung erfindungsgemäß | | | Laufstreifenmischung erfindungsgemäß | | 5 |
|---|---|------|-------|---|------|----|
| | Standard A | 1 | 2 | Standard B | 3 | |
| Mooney ML ₁₊₄ (100°C) | 53 | 44 | 57 | 60 | 62 | |
| Vulkanisationszeit 150°C [min] | | | | | | 10 |
| - optimal cured | - | - | - | 20 | 15 | |
| - t ₉₅ | 45 | 40 | 40 | - | - | 15 |
| Reißfestigkeit [MPa] | 13,4 | 17,9 | 19,5 | 22,4 | 20,4 | |
| Reißdehnung [%] | 238 | 321 | 366 | 569 | 653 | |
| Spannungswert 300% [MPa] | 0 | 18,3 | 17,32 | 9,98 | 7,27 | 20 |
| Härte Shore A | 74,6 | 76,1 | 77,8 | 63,5 | 59,3 | 25 |
| Rückprallelastizität, RT [%] | 44 | 41,1 | 41 | 32,2 | 30,2 | |
| Alterung 100°C [d] | | | | 4 | 4 | 30 |
| Vulkanisationszeit 2xt ₉₅ [min] (150°C) | 90 | 80 | 90 | | | 35 |
| Reißfestigkeit [Mpa] | 12,7 | 14,6 | 16,4 | 18,3 | 20 | |
| Reißdehnung [%] | 229 | 268 | 294 | 322 | 440 | 40 |
| Spannungswert 200% [MPa] | 11,91 | 11,6 | 11,51 | 11,29 | 8,58 | |
| Härte Shore A | 76,3 | 76,3 | 77,8 | 73,1 | 70,2 | 45 |
| Rückprallelastizität, RT [%] | 39,8 | 37,6 | 38,3 | 35 | 33,1 | 50 |

Haftung-T-Test
(ungealtert)

| | | | |
|-------|------------------------------|-----------------|-------|
| 5 | Mischung + Stahlcord | | |
| | Vulkanisationszeit | | |
| 10 | 150°C [min] | 45 | 40 |
| | Auszugskraft RT | | |
| 15 | [N/20mm] | 919,8 | 957,9 |
| <hr/> | | | |
| | Stahlcordgummierungsmischung | | |
| 20 | Standard A | erfindungsgemäß | |
| | | 1 | |
| <hr/> | | | |
| 25 | Dampfalterung | | |
| | 105°C [d] | 5 | 5 |
| 30 | Vulkanisationszeit | | |
| | 150°C [min] | 45 | 40 |
| 35 | Auszugskraft RT | | |
| | [N/20 mm] | 895,9 | 956,5 |
| <hr/> | | | |
| | Biereralterung 75°C [d] | 4 | 4 |
| 40 | Vulkanisationszeit | | |
| | 150°C [min] | 45 | 40 |
| 45 | Auszugskraft RT | | |
| | [N/20 mm] | 298,3 | 345,4 |

Der Vergleich der erfindungsgemäßen Stahlcordgummierungsmischungen 1 und 2, die epoxidiertes Sojabohnenöl bzw. epoxidiertes Leinsamenöl enthalten, zeigen im Vergleich zur Standardmischung A eine verbesserte Reißfestigkeit und Reißdehnung im ungealterten Zustand. Nach der Obervulkanisation, d. h. einer Vulkanisationszeit von 90 bzw. 80 Minuten konnte festgestellt werden, daß bei den Mischungen 1 und 2 die Reißfestigkeit bzw. die Reißdehnung immer noch höhere Werte einnahmen als die Standardmischung A. Das bedeutet, daß die Mischungen 1 und 2 sowohl im Vulkanisat als auch im gealterten Vulkanisat einer höheren mechanischen Belastung standhalten. Auch die Haftung der Mischungen 1 und 2 am Stahlcord waren im Vergleich zur Mischung A besser. Sowohl im ungealterten als auch im gealterten Zustand mußten höhere Auszugskräfte aufgewendet werden, um die Haftung zu zerstören. Ein weiterer Vorteil der Mischung 1 besteht darin, daß die Mooney-Viskosität deutlich verringert werden konnte. Das macht den Austausch von Mineralöl und Stearinsäure durch epoxidiertes Sojabohnenöl besonders wirtschaftlich. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen 1 und 2 können zur Herstellung von Gummierungen für metallische Festigkeitsträger im Reifen Verwendung finden (Gürtel, Karkasse, Wulstkerne). Prinzipiell können aber natürlich auch andere Gummiprodukte, die metallische Festigkeitsträger enthalten, die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen, die eine Substanz aufweisen, die epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierte Fettsäureester ist und/oder epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierte Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthält, wobei der Epoxidsauerstoffanteil zwischen 2,5 und 9,5 Mol-Prozent beträgt, können aber auch, wie Beispiel 3 belegt, für Laufstreifenmischungen verwendet werden. So kann z. B. durch den Austausch von Mineralöl durch epoxidiertes Sojabohnenöl eine Kautschukmischung erzielt werden, die eine höhere Reißdehnung aufweist. Bemerkenswert ist dabei, daß nach einer Alterung bei 100°C und 4 Tagen die Reißfestigkeit und die Reißdehnung höher liegen als bei der Standardmischung B. Es ist somit ersichtlich, daß verschiedene Kautschukmischungen durch die Verwendung der epoxidierten Substanz bessere mechanische Eigenschaften bekommen. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kön-

nen demnach für die verschiedensten Gummiprodukte Verwendung finden.

Patentansprüche

1. Schwefelvernetzbare Kautschukmischung, insbesondere zur Herstellung von Fahrzeugreifen, die nicht halogenierte Dienelastomere, Füllstoffe und gegebenenfalls übliche Zusatzstoffe enthält, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kautschukmischung zumindest eine Substanz aufweist, die epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierter Fettsäureester ist und/oder epoxidierte Fettsäure und/oder epoxidierten Fettsäureester und/oder Gemische hieraus enthält, wobei der Epoxidsauerstoffanteil dieser Substanz zwischen 2,9 und 9,5 mol% beträgt. 5
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz epoxidierter Fettsäureester ist, der gebildet ist aus Glycerol und einer ungesättigten Fettsäure. 10
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Substanz epoxidiertes Sojabohnenöl und/oder epoxidiertes Leinsamenöl ist.
4. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an der Substanz in der Kautschukmischung 1–15 pphr beträgt. 15
5. Kautschukmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an der Substanz in der Kautschukmischung 2–5 pphr beträgt.
6. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung einen Füllgrad von 40–80 pphr aufweist und als Füllstoffe Ruß und Kieselsäure enthält, wobei die Kieselsäure einen Anteil von 1–15 pphr aufweist. 20
7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Dienelastomer mindestens 80 pphr Naturkautschuk enthält.
8. Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie kein Mineralöl und/oder keine Stearinsäure enthält.
9. Verwendung der Kautschukmischung nach zumindest einem der vorhergehenden Ansprüche für die Herstellung von Laufstreifen von Fahrzeugreifen. 25
10. Verwendung der Kautschukmischung nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 8 für die Gummierung von metallischen Festigkeitsträgern.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -